

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256001

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C01B 3/32
B01J 23/80
H01M 8/06

(21)Application number : 05-041534

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.1993

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROTO
IIDA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN-CONTAINING GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce formation of CO by bringing methanol, oxygen and water in a specific molar ratio into contact with a catalyst heated to a prescribed temperature and reacting.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing given amounts of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is mixed with an aqueous solution of Na_2CO_3 at $50-90^\circ\text{C}$, aged and precipitate is filtered and washed with water. Then the precipitate is heated, dried and burnt at $300-600^\circ\text{C}$ to prepare Cu-containing coprecipitation catalyst having an atomic ratio of $\text{Cu}/\text{Co}/\text{Zn}=1/1-10/1-20$. Then a reaction tube made of quartz glass is packed with a granular Cu-containing catalyst to form a catalytic layer and heated to $100-200^\circ\text{C}$. Then a raw material gas comprising methanol/oxygen/water in the molar ratio of $1/0.01-0.5/1.0-2.5$ is fed to the reaction tube at $100-100,000\text{ (h}^{-1}\text{)}$ feed rate to give a hydrogen-containing gas in high methanol conversion ratio and with an extremely reduced amount of CO formation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256001

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/32	A			
B 0 1 J 23/80	M	8017-4G		
H 0 1 M 8/06	R			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-41534

(22)出願日 平成5年(1993)3月2日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 松本 寛人

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 飯田 博

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 水素含有ガスの製造方法

(57)【要約】

【目的】 この発明は、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 前記目的を達成するためのこの発明は、メタノール1モルと酸素0.01~0.5モルと水とを共存させ、これを100~200℃に加熱した触媒に接触させ、反応させることを特徴とする水素含有ガスの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタノール1モルと酸素0.01～0.5モルと水とを100～200℃に加熱した触媒に接触させ、反応させることを特徴とする水素含有ガスの製造方法。

【請求項2】 前記触媒が、銅を含有する触媒である前記請求項1に記載の水素含有ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、水素含有ガスの製造方法に関し、更に詳しくは、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造等に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法に関する。

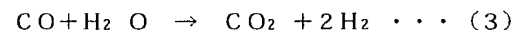
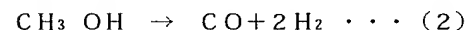
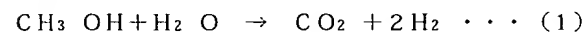
【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】従来より、メタノールと水とを原料として水素含有ガスを製造する方法が知られている。この方法は、燃料電池の燃料製造、オンサイト水素製造等のプロセスに用いられている。前記燃料電池の燃料製造等のプロセスにおいては、そのプロセスにおける阻害物質の生成をできる限り抑えると共に効率を高く維持することが要求される。

【0003】前記燃料電池の燃料製造等のプロセスにおいては、COがそのプロセスにおける反応の阻害物質となることが知られている。ところが、かかる水素含有ガスの製造方法によるとCOが生成するので、この方法を前記燃料電池の燃料製造等に用いる場合には、COの生成をできる限り低く抑えることが必要とされる。具体的には、例えばリン酸型燃料電池の燃料製造においてはCOの生成を1%以下に抑えることが必用とされ、固体高分子燃料電池の燃料製造においてはCOの生成を数十ppm以下に抑えることが必用とされる。

【0004】ところで、従来における、かかる水素含有ガスの製造方法として、メタノールと水とを原料とし、銅系触媒を用いて水素含有ガスを製造する方法が知られている。この方法の反応は、以下の式(1)で表わされ、その素反応は式(2)及び式(3)で表わされる。

【0005】



上記反応において、式(2)の反応は吸熱反応であるので、メタノールの転化率を向上させるためには反応温度を高くする必要がある。一方、式(3)の反応は発熱反応であるので、高温条件下では反応が進行しないでCOが多く残存してしまうことになる。したがって、この反応においてCO濃度を低下させるためには、水/メタノール比を増大させるか、あるいは低温条件下で反応を行なうことが必用になる。

【0006】しかしながら、前記水/メタノール比を増大させる方法では、原料である水を気化させなければならぬので、そのためのコスト及びエネルギーが増大し経済的でないという問題がある。

【0007】そこで、前記低温条件下でも高い活性を有する触媒を用いることにより、低い反応温度で水素含有ガスを製造する方法が検討されている。例えば、特開平4-139001号公報においては、低温高活性な銅、亜鉛、クロム、鉄等を触媒として用い、水とメタノールとの比(水/メタノール)が1.2である原料を230℃で反応させると、メタノール転化率を98.3%と高く維持すると共に、CO濃度が1.3%と低く抑えることができる旨が示されている。

【0008】しかし、現在のところ、前記公報に記載された前記結果が限界であり、これ以上COが生成する濃度を低く抑えることはできないのが実情である。したがって、低温高活性な触媒を用いる前記公報に記載された方法においても、高いメタノール転化率を維持しつつ大幅なCO濃度の低減を期待することができないという問題がある。

【0009】一方、メタノール水蒸気改質時に酸素を共存させ、銅系あるいは貴金属系触媒の存在下で反応させて水素含有ガスを製造する方法が、例えば特開昭61-127601号公報、特開平2-116603号公報等に開示されている。しかし、これらの公報には、CO濃度の低減に関する、又は、高いメタノール転化率に関する記載はなく、これらの方法では、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることはできないという問題がある。

【0010】この発明は、前記問題を解決すると共に、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための前記請求項1に記載の発明は、メタノール1モルと酸素0.01～0.5モルと水とを100～200℃に加熱した触媒に接触させ、反応させることを特徴とする水素含有ガスの製造方法であり、前記請求項2に記載の発明は、前記触媒が、銅を含有する触媒である前記請求項1に記載の水素含有ガスの製造方法である。

【0012】以下、この発明に係る水素含有ガスの製造方法につき詳細に説明する。

【0013】この発明においては、先ず、原料成分たるメタノールと酸素と水とを共存させる。

【0014】前記原料成分たるメタノール、酸素及び水としては、特に制限はなく、それぞれ純品を用いても、あるいは前記原料成分が含まれている物質等、例えばメ

タノール水溶液と空気又は酸素含有ガスとを用いてもよい。前記酸素は気体であり、一方、メタノール及び水は液体であるので、前記各原料成分を共存させるには、先ずメタノール及び水を適宜の方法により、共にあるいは別々に気化させて用いることができる。

【0015】前記原料の比として、前記メタノールと前記酸素との比（酸素のモル数／メタノールのモル数）は、通常0.01～0.5であり、好ましくは0.05～0.3であり、更に好ましくは0.1～0.25である。前記メタノールと酸素との比が前記範囲内にあると、COの生成を少なくすることができ、水素発生量の低下を抑えることができるので好ましい。また、前記メタノールと前記水との比（水のモル数／メタノールのモル数）は、通常1.0～2.5であり、好ましくは1.2～2.0である。前記メタノールと水との比が前記範囲内にあると、COの生成を少なくすることができるので好ましい。なお、前記メタノールと水との比が、1.0未満であるとCOの除去が充分でないことがあり、一方、2.5を越えると水の気化のために使用されるエネルギーが増大し、効率が低下することがある。

【0016】前記各原料を共存させる方法としては、特に制限はないが、例えばメタノール及び水を、共に又は別々に適宜の方法により加熱して気化させた蒸気に酸素を供給して、混合ガスとして共存させる方法を挙げることができる。具体的には、例えば、メタノール及び水をそれぞれ別の蒸発器を用いてガス化させた後、これに空気を混合させることにより共存させる方法、メタノール水溶液を蒸発器を用いてガス化させ、メタノールと水とを含有する混合ガスとした後、これに酸素含有ガスを混合させることにより共存させる方法等を挙げることができる。

【0017】この発明においては、次に、前記原料成分たるメタノール、酸素及び水を共存させたガスを、触媒に接触させ、反応させることにより水素含有ガスを製造する。

【0018】前記触媒としては、一般にメタノール水蒸気改質反応に使用することができる触媒であれば特に制限はないが、例えば、銅含有触媒、VIII族金属担持触媒等を挙げることができる。

【0019】前記銅含有触媒としては、例えばCuO-MeO_x（ただし、式中、MeO_xは金属酸化物を表わし、MeはMn、Si等の金属を表わす。）で表わされる酸化銅混練触媒、Cuイオン交換MeO_x（ただし、式中、MeO_xはSiO₂、ZnO₂、Al₂O₃等の金属酸化物を表わす。）で表わされる銅イオン交換触媒、Cu/Al₂O₃、Cu/SiO₂等の酸化銅担持触媒、CuO・ZnO、CuO・ZnO・Al₂O₃、CuO・Cr₂O₃、CuO・NiO、CuO・NiO・ZnO等の銅含有共沈触媒を挙げることができる。

【0020】前記VIII族金属担持触媒としては、例

えばCo、Ni、Pt、Pd等の金属と、SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃等の金属酸化物とを有する触媒を挙げることができる。

【0021】これらの中でも好ましいのは銅含有触媒であり、特に好ましいのは銅含有共沈触媒である。これらは、低温での活性が高く、かつアルデヒド、ギ酸等の副生を少なくすることができる点で好ましい。

【0022】前記銅含有触媒としては、例えば、銅-ニッケル-亜鉛の組合せからなるものを、前記銅含有共沈触媒としては、例えば、銅-コバルト-亜鉛の組合せ又は銅-ニッケル-ランタンの組合せからなるものを挙げることができる。

【0023】前記銅-ニッケル-亜鉛の組合せからなる銅含有触媒としては、例えば、銅が5～30重量%、ニッケルが5～50重量%及び亜鉛が30～90重量%それぞれ含まれる合金を展開することにより、触媒として不活性な亜鉛をアルカリで溶出したものを挙げることができる。前記亜鉛の溶出量は、通常、前記合金中の亜鉛の含有量の10～90重量%である。前記展開は、通常20～100℃の温度下に、前記合金を、例えば酸性ソーダ水溶液、酸性カリ水溶液、炭酸カリウム水溶液等のアルカリ溶液で処理する通常の展開法に従って行なうことができる。

【0024】前記展開により得られる展開合金中の、銅、ニッケル及び亜鉛の含有割合は、銅が10～50重量%、ニッケルが20～80重量%及び亜鉛が10～60重量%である。前記銅、ニッケル及び亜鉛の含有量が前記範囲内にあると、活性を長く維持することができると共に、副生物の生成を低く抑えることができるので好ましい。

【0025】この銅含有触媒は、前記展開合金を、例えば分離し、水洗し、乾燥し、成形し、還元することにより調製することができる。

【0026】前記分離は、例えばろ過、遠心分離、デカンテーション等の通常の固液分離方法により行なうことができる。前記水洗は、前記アルカリ溶液の除去を目的とし、例えば蒸留水又はイオン交換水を用いた傾斜法により行なうことができる。前記乾燥は、3～12時間風乾することにより行なうことができる。前記成形は、例えばプレス成形法、打錠成形法等により、前記展開合金に滑剤としてグラファイトを加えた後、錠剤状、ペレット状、粒状、細片状、板状等の種々の形状に行なうことができる。前記還元は、通常、200～500℃の水素雰囲気下で行なうことができ、また、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガスをを用いて希釈して行なうことができる。

【0027】前記銅-コバルト-亜鉛の組合せからなる銅含有共沈触媒としては、例えば、それぞれの元素の割合、即ち原子比がCu:Co:Zn=1:0.01～50:0.1～1000、好ましくはCu:Co:Zn=

10

20

30

40

50

1:1~10:1~20であるものを挙げることができる。前記原子比が前記範囲内にあると、所望の性能を有する銅含有共沈触媒を得ることができるので好ましい。

【0028】また、前記銅-ニッケル-ランタンの組合せからなる銅含有共沈触媒としては、例えば、それぞれの元素の割合、即ち原子比がCu:Ni:La=1:0.01~50:0.1~1000、好ましくはCu:Ni:La=1:1~10:1~20であるものを挙げることができる。前記原子比が前記範囲内にあると、所望の性能を有する銅含有共沈触媒を得ることができるので好ましい。

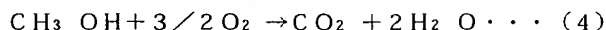
【0029】銅含有共沈触媒に含まれる前記各元素は、通常、水溶性の塩から得られたものが好ましい。そのような塩としては、例えば硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、ギ酸塩等を挙げることができる。更に具体的には、硝酸銅、酢酸銅、硫酸銅、シュウ酸銅、ギ酸銅、硝酸コバルト、酢酸コバルト、硫酸コバルト、シュウ酸コバルト、ギ酸コバルト、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、ギ酸亜鉛、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケル、硝酸ランタン、酢酸ランタン、硫酸ランタン、シュウ酸ランタン、ギ酸ランタン等を挙げることができる。

【0030】これらの銅含有共沈触媒の調製について、以下に説明する。

【0031】まず、銅の水溶性塩とコバルトの水溶性塩と亜鉛の水溶性塩との混液、又は銅の水溶性塩とニッケルの水溶性塩とランタンの水溶性塩との混液及び沈殿剤（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、カ性ソーダ、カ性カリ等）の水溶液と混合して沈殿を析出させる。

【0032】前記混液の水溶性塩の濃度としては、通常0.1~10モル/Lであり、好ましくは0.5~5モル/Lである。また、前記沈殿剤としては、特に制限はないが炭酸ナトリウムが好ましい。そして、前記水溶液の沈殿剤の濃度としては、0.05~5モル/Lが好ましい。前記混液と沈殿剤水溶液との液量比（容量比）としては、0.1~10が好ましい。前記混液と沈殿剤水溶液とを混合する際の両液の温度としては、通常50~90℃であり、好ましくは60~85℃である。前記混液と沈殿剤水溶液との混合は、迅速に行うのが好ましい。

【0033】混合後、混合液を熟成させる。共沈生成直後の新しい沈殿は母液と接触させておくと、沈殿粒子は更に成長して大きくなり、沈殿の尖った部分やエッジ等が消えて平滑になることが知られており、熟成により均一な粒子の沈殿が得られるようになる。また、熟成時に、溶液のpHが変化することから、結晶構造や化学組成が変化していると考えられ、再現性のよい触媒を得るためにも熟成操作が必要である。前記熟成条件として



上記式(4)の反応は大きな発熱反応であるので、この

は、温度が50~90℃、熟成時間が1~10時間、pHが8~11が好ましい。

【0034】以上のようにして得られた共沈物を水洗した後、乾燥し、十分に焼成することにより、銅含有共沈触媒を得ることができる。前記乾燥の温度としては、通常100~120℃であり、前記乾燥の時間としては、通常5~20時間である。また、前記焼成の温度としては、通常300~600℃であり、前記焼成の時間としては、通常1~10時間である。

【0035】この発明においては、前記触媒を用いる態様としては特に制限はなく、例えば、触媒膜の状態でも、触媒層の状態でもよい。これらの中でも、触媒層の状態を用いる態様が好ましい。かかる場合、原料ガスとの接触面積及び時間を大きくすることができ、反応効率を向上させることができる。

【0036】前記触媒層の状態を用いる態様としては、例えば、適宜に選択した、それ自体公知の改質器等の反応器に充填して用いる態様、ハニカムに担持して用いる態様、又は反応管内部の管壁に担持して用いる態様等を挙げることができる。なお、前記反応器は、その内部に充填され、触媒層を形成する触媒の温度を制御することができる機能を有するのが好ましい。

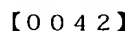
【0037】前記触媒層の長さ及び断面積としては、触媒層入口部、即ち触媒層の上流における発熱反応により上昇した温度を放熱させ、予め設定した200℃以下にすることができる長さ及び断面積にすることが必要であり、リアクターの伝熱、原料の供給速度、反応圧力等の条件により適宜に選択することができる。

【0038】前記反応における圧力としては、通常、常圧~30Kg/cm²Gであり、好ましくは常圧~10Kg/cm²Gである。前記圧力が前記範囲内にあると、メタノールの転化率を高く維持することができるので好ましい。

【0039】前記反応における触媒層の温度としては、後述する理由によって通常100~200℃であり、好ましくは120~160℃である。

【0040】また、前記反応における原料の供給速度（ガス空間速度）としては、通常100~100,000(h⁻¹)であり、好ましくは1,000~10,000(h⁻¹)である。

【0041】この発明における、水素含有ガスが生成する反応の機構は、以下のように考えられる。即ち、予め100~200℃に加熱した触媒層に、原料たるメタノール、酸素及び水を含むガスを導入すると、触媒層の入口付近（以下、上流と称する。）における触媒上で、メタノールと酸素とが以下に示される式(4)のように反応する。



反応により前記触媒層の上流における温度が上昇する。

この発熱反応により生じた熱により、前記式(2)で表わされる吸熱反応が促進され、触媒層に導入したメタノールがほぼ完全に転化する。

【0043】すると、触媒層に導入した酸素は、前記触媒層の上流で速やかに消費されなくなり、前記式(4)で表わされる発熱反応が起こりにくくなるので、前記触媒層の上流において上昇した温度、及びこの温度上昇に併せて上昇した前記触媒層の上流に続く領域(以下、中下流と称する。)における温度が、速やかに下降し予め設定した触媒層の温度(100~200℃)近くまで低下する。そして、前記触媒層の中下流においては、主として前記式(3)で表わされる反応が生じる。なお、前記(3)で表わされる反応は、発熱反応であるので、触媒層の中下流における温度(100~200℃)では、反応が右辺に進行し、COはCO₂に転化する。したがって、CO濃度は大きく低減する。

【0044】以上のように、この発明によると、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑えることができ、また外部から供給する熱量を少なくすることができるので、経済的に、しかも効率よく水素含有ガスを製造することができる。

【0045】ところが、予め設定する前記触媒層の温度が200℃を越えると、前記式(3)で表わされる反応が右辺に進行しにくくなるので、CO濃度の大きな低減効果は期待できない。一方、100℃未満であると、触媒層に導入するガス中のメタノール及び水が液化することがあり、円滑に反応を進行させることができないことがある。また、メタノール1モルに対する酸素のモル数の比が、0.01未満であると、前記式(4)で表わされる発熱反応が十分に起こらないので、前記式(2)で表わされる吸熱反応に十分な熱供給をすることができず、メタノールの転化が充分でないことがあり、一方0.5モルを越えると、前記式(4)の反応によるメタノール転化が大きく増大するので、前記式(2)で表わされる反応から生成する水素の量が大きく減少し、水素の生成効率が低下するので好ましくない。

【0046】

【実施例】以下に、この発明の実施例について説明する。なお、この発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0047】(触媒の調製)硝酸銅(3水塩)と硝酸亜鉛(6水塩)と硝酸アルミニウム(9水塩)とを含む水溶液に、炭酸ナトリウム水溶液を添加し、沈殿物を生成させた。その後、この沈殿物を濾過し水洗した。得られた沈殿物を120℃の温度下で約12時間乾燥させた後、450℃で2時間焼成して、銅-亜鉛-アルミニウムの組合せからなる銅含有共沈触媒を調製した。

【0048】この銅含有共沈触媒における各元素の比は、Cu:Zn:Al=1:2:0.5(モル比)であった。この触媒を以下の実施例及び比較例において使用

した。

【0049】(実施例1)16~32メッシュに成型した前記銅含有共沈触媒5ccと不活性なシリコンカーバイド(SiC)10ccとを混合して石英ガラス製の反応管に充填して触媒層を形成した。このときの触媒層の長さは約8cmであった。そして、この石英ガラス製の反応管を、所定の温度に制御可能な電気炉内に配置した。なお、前記触媒層は、その使用前に300℃で2時間水素還元を行なった後、N₂ガス中で予め所定温度にしておいた。

【0050】また、前記石英ガラス製の反応管内の触媒層における中心部に熱電対の保護管を挿入し、更に前記保護管内に熱電対を挿入すると共にこれを上下させることにより、前記触媒層内における、触媒層の入口から1cm(触媒層入口)、4cm、7cm(触媒層出口)の各点の温度を測定した。前記各点における温度の平均値を平均触媒温度とした。

【0051】実験を行なった温度(反応前の平均触媒温度)は、150℃、170℃、180℃、200℃である。

【0052】触媒層の温度を測定した後、メタノールと酸素と水とからなり、水/メタノール(モル比)=1.2、酸素/メタノール(モル比)=0.25である原料ガスを、メタノールの供給速度(LHSV)が4.3h⁻¹、反応圧力が常圧である条件にて、前記触媒層に導入し反応させることにより水素含有ガスの製造を行なった。なお、メタノール及び水は蒸発器中で予め気化させた後、原料ガスに混合した。

【0053】反応中の触媒層の温度を測定した後、生成ガス及び液の分析を行なった。その結果を表1に示した。結果としては、反応前の平均触媒層温度が100~200℃のときは、98.8%以上と高いメタノール転化率を維持しつつ、乾きガス中のCO濃度は1.0%未満と低く抑えることができた。

【0054】(比較例1)実験を行なった温度(反応前の平均触媒温度)を、220℃、260℃に代えた外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。その結果を表1に示した。結果としては、反応前の平均触媒層温度が220℃及び260℃のときには、触媒層の上流だけでなく中下流の温度も高くなるので、メタノール転化率は100%と高くなるものの、乾きガス中のCO濃度も1.5%以上と高い値になった。

【0055】(比較例2)原料ガスとして、メタノール及び水のみを用いた外は実施例1と同様にして水素含有ガスの製造した。その結果を表1に示した。

【0056】結果としては、反応前の平均触媒温度が300℃である場合には、メタノール転化率が100%と高くなるものの、乾きガス中のCO濃度も3.7%と高い値になった。そして、平均触媒層温度を250℃にすると、乾きガス中のCO濃度が1.0%と低くなるもの

の、メタノール転化率も80%未満と低くなった。

【0057】この結果は、平均触媒温度を高くすると、メタノール転化率は向上するもののCO濃度も上昇してしまい、一方、平均触媒層温度を低くすると、CO濃度は低くなるもののメタノール転化率も低下してしまうことを示している。

【0058】以上より、この発明における条件で反応を

行なうと、水/メタノール比が1.2と低くても、メタノール転化率が99%以上と高い値を維持しつつ、CO濃度を0.7~0.9%と低く抑えて、効率よくかつ経済的に水素含有ガスを得ることができることがわかる。

【0059】

【表1】

	実施例1				比較例1				比較例2			
	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0	0	0	0
酸素/メタノール比 (mol比)	150	170	180	200	200	220	260	260	200	250	300	300
触媒層入口温度 (°C)	148	168	188	198	218	258	258	258	198	248	298	298
出口温度 (°C)	150	170	180	200	220	260	260	260	200	250	300	300
平均触媒層温度 (°C)	329	348	354	355	369	387	387	387	193	225	249	249
触媒層入口温度 (°C)	155	174	184	204	225	265	265	265	190	231	299	299
出口温度 (°C)	213	230	239	249	269	310	310	310	192	223	280	280
平均触媒層温度 (°C)	98.8	99.0	99.3	99.8	100	100	100	100	70.1	81.5	100	100
メタノール転化率 (%)	70.8	70.7	70.6	70.5	70.2	70.0	70.0	70.0	75.4	75.0	74.1	74.1
生成ガス (乾きガス) 組成 (vol%)	0.7	0.8	0.8	0.9	1.5	2.0	2.0	2.0	0.3	1.0	3.7	3.7
	28.5	28.5	28.6	28.6	28.3	28.0	28.0	28.0	24.3	24.0	22.2	22.2
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【0060】

【発明の効果】この発明によると、固体高分子燃料電池、リン酸型燃料電池等の燃料製造に好適であり、高いメタノール転化率を維持しつつCOの生成を低く抑える

ことができ、また、外部から供給する熱量を少なくすることができるので、経済的にかつ効率よく水素含有ガスを製造することができる水素含有ガスの製造方法を提供することができる。